

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-143535

(43)Date of publication of application : 19.06.1991

(51)Int.Cl.

B01D 71/02
C04B 41/85

(21)Application number : 01-279105

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 26.10.1989

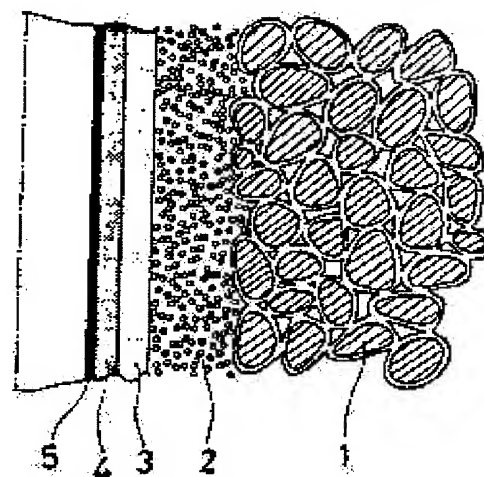
(72)Inventor : YOKOZAWA KIYOSHI
WAJIMA NAOHITO

(54) ASYMMETRIC CERAMIC FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an asymmetric ceramic film having superior porosity and durability by preparing a porous ceramic support and successively forming a fine middle layer having a smaller pore diameter than the base material and a thin film having a smaller pore diameter than the middle layer on the surface of the support.

CONSTITUTION: A fine middle layer 4 composed of SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 or CeO_2 particles of $\leq 500\text{\AA}$; particle size is formed on the surface of an active layer 3 formed on the surface of a porous ceramic support. A thin film 5 composed of SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 or CeO_2 particles of $\leq 300\text{\AA}$; particle size is then formed on the surface of the middle layer 4. At this time, a sol applied to the support is converted into gel and this gel is calcined at $400\text{--}800^\circ\text{C}$ to form the middle layer 4 and the thin film 5 is formed by calcination at $300\text{--}600^\circ\text{C}$. An asymmetric film having superior porosity, durability and high permeability is obtd.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-143535

⑮ Int. Cl.³

B 01 D 71/02
C 04 B 41/85

識別記号

庁内整理番号

C

8822-4D
7412-4G

⑬ 公開 平成3年(1991)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑭ 発明の名称 セラミックス製非対称膜及びその製造方法

⑰ 特 願 平1-279105

⑱ 出 願 平1(1989)10月26日

⑲ 発 明 者 横 沢 清 志 神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社
茅ヶ崎工場内

⑲ 発 明 者 輪 島 尚 人 神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社
茅ヶ崎工場内

⑲ 出 願 人 東 陶 機 器 株 式 会 社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

⑲ 代 理 人 弁 理 士 下 田 容 一 郎 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックス製非対称膜及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス製多孔質支持体の表面に粒子径が500Å以下の SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 からなる微細中間層が形成され、この微細中間層の表面に粒子径が前記微細中間層を構成する粒子径よりも小さい300Å以下の SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 からなる薄膜が形成されていることを特徴とするセラミックス製非対称膜。

(2) 前記多孔質支持体が、セラミックス製多孔質基材の表面に、該基材よりも孔径の小さい中間層を形成し、この中間層の表面に中間層よりも孔径の小さい活性層を形成してなることを特徴とする請求項(1)に記載のセラミックス製非対称膜。

(3) 前記薄膜を構成する粒子径は前記微細中間層を構成する粒子径の1/2以上であることを特徴とする請求項(1)に記載のセラミックス製非対称

膜。

(4) 前記薄膜の厚さは0.2 μm ~ 10 μm であることを特徴とする請求項(1)に記載のセラミックス製非対称膜。

(5) SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 の粒子ゾルに増粘剤を添加し、このゾルをセラミックス製多孔質支持体の表面に塗布し、次いで前記ゾルから脱水してゲル化した後400℃~800℃温度で焼成して微細中間層を形成し、次いで前記ゾルを微細中間層の表面に塗布し、このゾルを脱水してゲル化した後300℃~600℃で且つ前記微細中間層の焼成温度より低い温度で焼成して薄膜を形成するようにしたことを特徴とするセラミックス製非対称膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はセラミックス製の多孔質支持体の一面側に支持体の孔よりも微細な孔を有する薄膜を形成した非対称膜とその製造方法に関する。

(従来の技術)

医薬品や食品の限外濾過、逆浸透、ガス分離に用いるセラミックス膜として、セラミックス製の多孔質支持体の表面のうち基質溶液の流入側となる面に支持体の孔よりも微細な孔（例えば200Å）を有する薄膜を、ゾルのゲル化により形成した非対称膜が、例えば特開昭59-62324号、特開昭59-102403号、特開昭59-109203号或いは特開昭60-156510号等として知られている。

上記のような非対称膜は、支持体を構成する粒子よりも小径の粒子からなり、アルコキシド加水分解法、水溶液沈澱法等による水和物形態をとったアルミナゾル、ペーマイトゾル、コロイダルシリカ或いは多孔質シリカゲルを調整し、これらゾルを支持体表面に塗布し乾燥せしめた後に焼成することで薄膜を形成するようにしている。

しかしながら上述した従来の非対称膜は薄膜を構成する粒子径の焼成時の成長が大きく、或いはガラス質となり物理的、化学的強度も十分とは言えないため、本出願人は先に SnO_2 、 TiO_2 又は ZrO_2 を薄膜の構成粒子として低温で焼成する手段を特

なる薄膜を形成した。

（作 用）

微細中間層を作成するには400℃～800℃で焼成することで構成粒子径を500Å以下とすることができ、薄膜を形成するには300℃～600℃で焼成することで構成粒子径を300Å以下とすることができる。

また、上記微細中間膜及び薄膜を形成するための粒子ゾルには増粘剤を添加した状態で支持体に塗布するため、形成される薄膜の膜厚制御、ゾルからゲルへの変化時や乾燥時にクラックや剝離を防ぐことができる。

（実施例）

以下に本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

第1図は本発明に係るセラミックス製非対称膜の全体図、第2図は同セラミックス製非対称膜の要部拡大断面図、第3図は第2図の一部拡大図である。

セラミックス製非対称膜は、厚さ約1mmで長さ

願昭63-282109号として提案した。

（発明が解決しようとする課題）

上述したように薄膜を構成する粒子を選定し且つ低温で焼成することで、細孔性及び耐久性に優れた非対称膜を得ることができる。しかしながら限外濾過膜等として使用する場合には、透過性も運転効率の面で重要であり、この点について改良が望まれる。

即ち、薄膜の厚みを1μm以下まで薄くし、且つ薄膜を構成する粒子径を小さくすれば、透過性は向上するのであるが、あまり薄膜を薄くすると下地である支持体表面が部分的に露出したり、支持体を構成する粒子との粒径の差が大きくなりすぎて剝離やクラックを生じやすくなる。

（課題を解決するための手段）

上記課題を解決すべく本発明は、セラミックス製支持体の表面に形成した活性層の表面に500Å以下の SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 粒子からなる微細中間層を形成し、この微細中間層の表面に300Å以下の SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 粒子から

約200nmで孔径が約10μmの円筒状支持体1の内側面に孔径が約1μmで厚みが約50μmの中間層2を形成し、この中間層2の内側面に孔径が約0.1μm、厚みが約20μmの活性層3を形成し、更にこの活性層3の内側面に厚さ2μm以下の微細中間層4を形成し、この微細中間層4の内側面に厚さ0.2μm～1.0μmの薄膜5を焼成している。尚、微細中間層4は粒子の径が500Å以下の SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 によって構成され、薄膜5は粒子の径が300Å以下の SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 によって構成されている。

ここで微細中間膜4及び薄膜5を構成する粒子として Al_2O_3 、 SiO_2 等も考えられるが、これらは焼結温度を低くすると、非結晶又は一部に水酸基を含む溶解度の高い結晶状態となるため耐久性の点で不利があり、結晶性が高く溶解度が低い SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 を用いるのが有利である。

また、薄膜5を焼成する粒子径は微細中間膜4で構成する粒子径の1/2以上とするのが好ましい。このようにすることで薄膜5と微細中間膜4との境

界面がスムーズに連続し、耐剥離性が向上し、逆洗浄の際の圧力を高くすることができる。

更に本発明によれば薄膜5の厚みを $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下としても微細中間層4があるため、活性層3の表面が露出することはない。

以上の如きセラミックス製非対称膜を作るには以下の如き手順による。

先ず支持体1を作るには、例えば粒度分布が $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ、シリカ、ムライト、炭化ケイ素、チタ化ケイ素或いはジルコニア等のセラミックス骨材粉末原料を押出成形した後に焼成する。そしてこの焼成により孔径が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度のセラミックス製多孔質支持体1を得る。また、この後の工程によって中間層2及び活性層3を形成する。尚、支持体1としては円筒状に限らずその形状は任意である。

次いで、上記によって得られた支持体1の活性層3の内面、つまり基質溶液の流入側となる面に SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、或いは CeO_2 のスラリー状のゾルを塗布する。ここで、ゾルの濃度は酸化物に換算

以下となるように $300^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ で焼成して薄膜3を形成する。

(発明の効果)

Hagen-Poiseuilleの式から薄膜部(中間層がある場合はこれを含む)の抵抗(R)は以下のよう表わされる。

$$R = \frac{8}{(\pi d)^2} \times C$$

l は膜厚、 d は孔径、 c は定数

そして、上記の式に従来法(膜厚： $1\text{ }\mu\text{m}$ 、孔径 $100\text{ }\text{\AA}$)を適用すると、

$$R_1 = \frac{1}{(100)^2} = \frac{1}{10,000} \quad \dots \quad \textcircled{1}$$

ここで孔径は粒子径に比例し、例えば粒子径が $500\text{ }\text{\AA}$ のときは孔径約 $200\text{ }\text{\AA}$ となる。

一方、上記の式に本発明法(薄膜の厚み： $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、薄膜の孔径： $100\text{ }\text{\AA}$ 、中間層の厚み： $1\text{ }\mu\text{m}$ 、中間層の孔径： $200\text{ }\text{\AA}$)を適用すると、

$$R_2 = \frac{0.5}{(100)^2} + \frac{1}{(200)^2} = \frac{3}{40,000} \quad \dots \quad \textcircled{2}$$

①式と②式を比較すると、理論上は本発明によ

して $0.5\sim 5$ 重量%とし、ゾルを構成する粒子径は SnO_2 については $35\text{ }\text{\AA}$ 又は $80\text{ }\text{\AA}$ 、 TiO_2 については $100\text{ }\text{\AA}$ 、 ZrO_2 については $140\text{ }\text{\AA}$ とする。また、微細中間層4を構成する粒子径を小さくした場合、微細中間層4の厚さを薄くしないと水が透過しにくくなる。そこで本発明にあっては前記のゾル中に増粘剤を添加し、支持体1の内面に付着するゾルの厚みが $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度となるようにしている。尚、増粘剤としては例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等を用いる。

以上の如くして支持体1の活性層3の内面に SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は CeO_2 のゾルを付着せしめたならば脱水してゲルとし、このゲルを乾燥せしめた後、第4図のグラフからも明らかなようにゲル粒子の焼成粒成長が $500\text{ }\text{\AA}$ 以下となるように $400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して微細中間層4を形成する。

次いで前記増粘剤を添加したゾルを微細中間層4の内側面に塗布し、脱水してゲル化せしめて後乾燥し、この後ゲル粒子の焼成粒成長が $300\text{ }\text{\AA}$

れば、 25% の透過性の向上が見られる。

第5図は透過性についての実験結果を示すグラフであり、このグラフからも明らかなように本発明によれば透過性が大巾に向上することが分る。

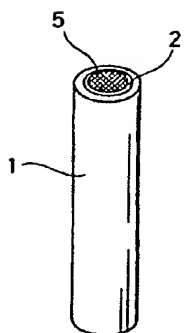
また第6図は薄膜の欠陥率と厚みの関係を示すグラフであり、このグラフから明らかなように従来にあっては薄膜を薄くすると欠陥率が大きくなっていったが、本発明によれば欠陥率を小さくすることができる。

4. 図面の簡単な説明

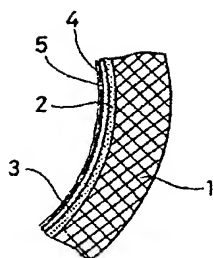
第1図は本発明に係るセラミックス製非対称膜の全体図、第2図は同セラミックス製非対称膜の要部拡大断面図、第3図は第2図の更なる拡大図、第4図は焼成温度と焼成粒成長との関係を示すグラフ、第5図は透過流速と差圧との関係を示すグラフ、第6図は欠陥率と膜厚との関係を示すグラフである。

尚、図面中1はセラミックス製の多孔質支持体、4は微細中間層、5は薄膜である。

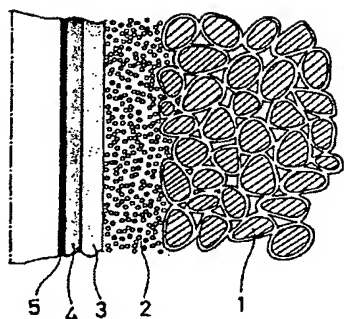
第 1 図



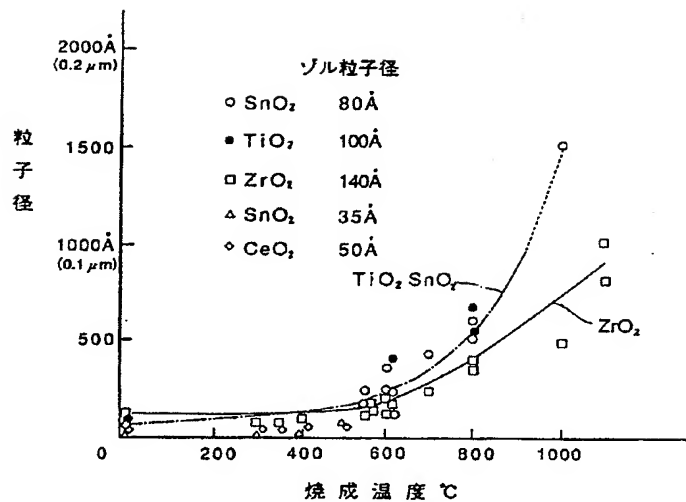
第 2 図



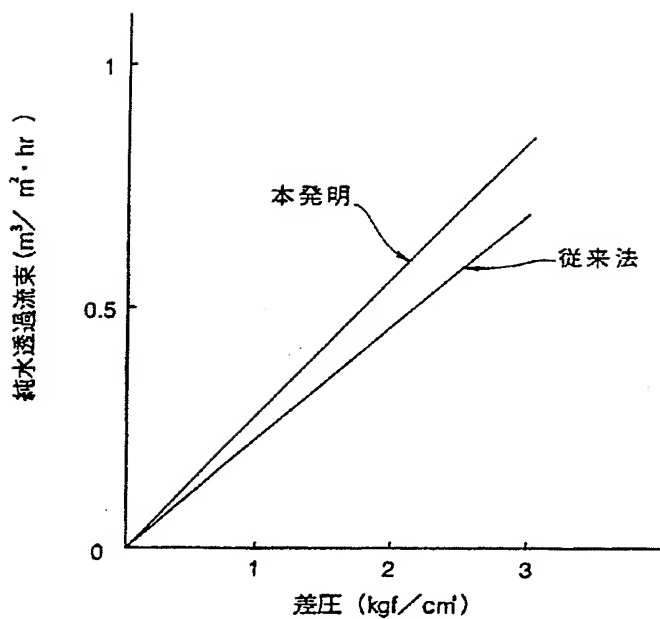
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

